

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

51

Int. Cl.: C 08 g, 17/13

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b5, 17/13

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 315 888

Aktenzeichen: P 23 15 888.5-44

Anmeldetag: 30. März 1973

Offenlegungstag: 17. Oktober 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von halogensubstituierten aromatischen Polycarbonaten

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Haupt, Heenrich, Dr.; Vernaleken, Hugo, Dr.; Weirauch, Kurt, Dr.;
Haberland, Ulrich, Dr.; 4150 Krefeld

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2315888

Zentralbereich
Patente, Marken
und Lizenzen

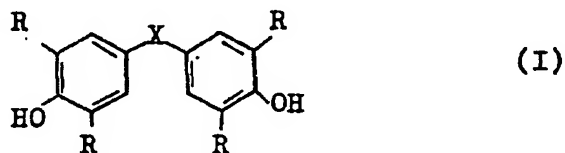
509 Leverkusen, Bayerwerk

L/GW

23. März 1973

Verfahren zur Herstellung von halogensubstituierten aromatischen Polycarbonaten

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten aus aromatischen Dihydroxyverbindungen, von denen 50 - 100 Mol-% Bisphenole der allgemeinen Formel I sind:

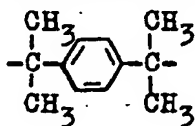


Hierin bedeuten R = Chlor, Brom

X = Alkylen, Alkyliden mit C₁-C₆,

Cycloalkylen, Cycloalkyliden mit C₅-C₁₅

Einfachbindung, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CO-,



Die Homo- bzw. Copolycarbonate erhält man nach dem Verfahren der Phasengrenzflächenkondensation durch eine zweistufig aminkatalysierte Umsetzung der entsprechenden Bisphenole mit Phosgen.

Le A 14 974

- 1 -

409842/0945

Die Herstellung von aromatischen Polycarbonaten aus Bisphenolen, wie 2.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) und Phosgen in einer Phasengrenzflächenreaktion ist seit langem bekannt. Dabei verfährt man so, daß man Phosgen in eine gut gerührte zweiphasige Mischung aus wäßrig-alkalischer Bisphenolatlösung und einem Polycarbonatlösungsmittel, wie Tetrachloräthan oder Methylenchlorid, einleitet.

Zur Beschleunigung der Reaktion und zur Erlangung hochmolekularer Produkte wird die Zugabe von Katalysatoren, wie quartären Ammonium- und Arsoniumverbindungen oder tertiären Aminen (vgl. DT-PS 1 046 311) vor oder nach der Phosgenierung empfohlen. Dabei beträgt die Katalysatorkonzentration bis zu 1 %.

Dieses Verfahren ist nur möglich, wenn die Kondensation des Phosgens mit dem Bisphenol deutlich schneller abläuft als die Verseifung des Phosgens.

Auf Bisphenole, die in der Reaktivität dem Bisphenol A entsprechen, ist dieses Verfahren mit Erfolg anzuwenden.

Üblich und vorteilhaft ist es dabei, den Katalysator nach der Phosgenierung zuzugeben. Ist der Katalysator zu Beginn der Phosgenierung zugegen, so wird ein großer Teil des Phosgens verseift und die erreichbaren Molgewichte sind gering.

Die bekannten Verfahrensweisen führen nicht zum Erfolg, wenn es gilt, o.o.o'.o'-Tetrahalogenbisphenole der allgemeinen Formel I mit Phosgen zu kondensieren. Die Reaktivität dieser Bisphenole wird sowohl durch die sterische

Hinderung der OH-Funktion, durch die doppelte Ortho-Substitution als auch durch die geringe Basizität und Nucleophilie beeinträchtigt.

pK-Werte gemessen in Methanol/Wasser 1:1 verdeutlichen das.

Bisphenol A	pK ₁ :	10.2	pK ₂ :	11.2
Tetrabrombisphenol A		7.6		8.5
Tetrachlorbisphenol A		7.0		8.4

So erhält man bei der Phosgenierung der reaktionsträgen Bisphenole der allgem. Formel I nach dem herkömmlichen Verfahren unter Verwendung von 1.2 - 1.5 Mol Phosgen/Mol Bisphenol, wie man es aus wirtschaftlichen Gründen anstrebt, keine hochmolekularen Polycarbonate. Das aus dieser Reaktion resultierende Polycarbonat ist niedermolekular und enthält größere Anteile Chlorkohlensäureester-Endgruppen. Der Bisphenolumsatz ist nicht vollständig, da zudem größere Anteile Phosgen verseift werden. Mit der üblichen Menge an Triäthylamin von ca. 1 Gew.-%, wie sie für die Polykondensationsreaktion von Bisphenol A-Polycarbonat empfohlen wird, erhält man aus solchen Vorphosgenaten selbst in längeren Reaktionszeiten von 1 - 2 Stunden keine hochmolekularen Chlorkohlensäureester-freien Polycarbonate.

Auch die Anwendung höherer Katalysatorkonzentrationen >2 Gew.-% ist nicht erfolgversprechend, da unter diesen Bedingungen ein Molekulargewichtsabbau beobachtet wird und somit keine hochmolekularen Produkte entstehen.

Will man dennoch Polycarbonat aus o.o.o'.o'-Tetrahalogenbisphenolen herstellen, so war man bisher gezwungen, in

Le A 14 974

- 3 -

409842/0945

homogener Phase zu kondensieren, wie es für Tetrabrombisphenol A in der US-PS 3 334 154 beschrieben ist.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß man Polycarbonate aus aromatischen Dihydroxyverbindungen, von denen ≥ 50 Mol-% Tetrahalogenbisphenole der allgemeinen Formel I sind, durch Phasengrenzflächenreaktion der entsprechenden Ausgangskomponenten herstellen kann, wenn man in einem kontinuierlichen zweistufigen Verfahren folgende Reaktionsbedingungen einhält:

1. Phosgenierung der entsprechenden Bisphenole in Gegenwart von 2 - 20 Mol-% an tertiären Aminen als Katalysatoren bei einem niedrigen pH-Wert, der im allgemeinen zwischen 7 und 9 liegt, zur Erzielung von Vorkondensaten mit einem Endgruppenverhältnis von Chlorkohlensäureester zu OH $> 1,1$;
2. Polykondensation der Vorphosgenate bei erhöhtem pH-Wert und gegebenenfalls erhöhter Katalysatorkonzentration zu einem chlorkohlensäureesterendgruppenfreien Polycarbonat. In dieser Stufe wird der pH-Wert durch Zugabe einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung auf mindestens pH 13 angehoben. Die OH-Konzentration liegt dann zwischen 0.2 und 0.4 %.

Die Reaktionszeit in der ersten Stufe beträgt etwa 5 - 10 Minuten, kann aber auch kürzer sein, während die Reaktionszeit in der zweiten Stufe 10 - 60 Minuten beträgt.

Das molare Verhältnis von Phosgen zu Bisphenol sollte 1.1 - 1.5, bevorzugt 1.2 - 1.3, betragen.

Le A 14 974

- 4 -

409842/0945

Führt man die Phosgenierung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne die Zugabe von Katalysatoren durch, so reichen 1.3 - 1.5 Mol Phosgen pro Mol Bisphenol in der ersten Stufe nicht aus, um ein Vorphosgenat mit dem gewünschten Endgruppenverhältnis von Chlorkohlensäureester zu $\text{OH} > 1$ zu erhalten, da die Hauptmenge des Phosgens verseift wird.

Phosgeniert man aber unter sonst gleichen Bedingungen in Gegenwart einer hohen Katalysatorkonzentration, so wird überraschenderweise die Reaktion der Tetrahalogenbisphenole mit Phosgen stärker beschleunigt als die Verseifung des Phosgens.

Dieser Befund ist insofern überraschend, da von der Kondensation sterisch ungehinderter Bisphenole bekannt ist, daß der Zeitpunkt der Katalysatorzugabe - vor oder nach der Phosgenierung - keinen Einfluß auf die Reaktion hat.

Eine extrem hohe Katalysatorkonzentration bewirkt bei Polycarbonaten aus Bisphenolen der allgemeinen Formel I erstaunlicherweise keinen Abbau des Polykondensats, wenn die Reaktionsmischung längere Zeit nachgerührt wird, während z. B. Polycarbonat aus Bisphenol A unter ähnlichen Bedingungen ein Molekulargewichtsmaximum durchläuft.

Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Herstellung von Copolycarbonaten auf Basis von >50 Mol-% von Bisphenolen der allgemeinen Formel I und den entsprechenden Chlor- und/oder Brom-freien Bisphenolen.

Unter den genannten Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält man überraschenderweise in der

ersten Stufe der Reaktion praktisch nur Umsetzungsprodukte von Phosgen mit den Bisphenolen der allgemeinen Formel I, während die basischeren o-ständig sterisch nicht blockierten Bisphenole in Form der Bisphenolate in der wäßrig alkalischen Lösung erhalten bleiben, und erst bei der in der Stufe 2 unter erhöhtem pH-Wert bei OH-Konzentration zwischen 0.2 und 0.4 % - stattfindenden Polykondensationsreaktion quantitativ einkondensiert werden.

Geeignete Bisphenole, gemäß der allgemeinen Formel I, sind insbesondere

2.2-Bis-(4-hydroxy-3.5-dichlorphenyl)-propan (Tetrachlorbisphenol A)

2.2-Bis-(4-hydroxy-3.5-dibromphenyl)-propan (Tetrabrombisphenol A)

1.4-Bis-(4-hydroxy-3.5-dibromphenylisopropyliden)-benzol

1.4-Bis-(4-hydroxy-3.5-dichlorphenylisopropyliden)-benzol

Bis-(4-hydroxy-3.5-dichlorphenyl)-methan

" " " -sulfon

" " " -sulfid

" " " -äther

1.1-Bis-(4-hydroxy-3.5-dichlorphenyl)-cyclohexan (Tetrachlorbisphenol Z)

1.2-Bis-(4-hydroxy-3.5-dichlorphenyl)-1.1-dimethyläthan

Bis-(4-hydroxy-3.5-dibromphenyl)-methan

" " " -sulfon

" " " -sulfid

" " " -äther

1.1-Bis-(4-hydroxy-3.5-dibromphenyl)-cyclohexan

1.2-Bis-(4-hydroxy-3.5-dibromphenyl)-1.1-dimethyläthan

Le A 14 794

- 6 -

409842/0945

Als zweite Ausgangsverbindung zur Herstellung von Copolycarbonaten eignen sich alle für Polycarbonat bekannten aromatischen Dihydroxyverbindungen, wie Resorcin, Hydrochinon, Dihydroxydiarylkane, bevorzugt Bisphenol A, Tetramethylbisphenol A, Bisphenol Z, Dihydroxydiaryl-äther, -ketone, -sulfide, -sulfoxide, -sulfone und die entsprechenden alkylsubstituierten Verbindungen.

Als Kettenabbrecher sind Monophenole geeignet wie z.B. Phenol, p-tert.-Butylphenol, 2.4.6-Tribromphenol und Pentabromphenol.

Als Lösungsmittel verwendet man wie üblich die mit Wasser nicht mischbaren, für Polycarbonat bekannten aliphatischen und aromatischen Chlorkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, 1.2-Dichloräthan und Chlorbenzol sowie Gemische dieser Lösungsmittel.

Die Reaktionstemperatur ist in weiten Grenzen frei wählbar. Vorteilhafterweise führt man die Reaktion bei Temperaturen unterhalb der Siedepunkte der Lösungsmittel durch.

Geeignete Katalysatoren sind die für Polycarbonat bekannten Verbindungen. Besonders geeignet sind Ammonium- und Phosphoniumverbindungen und tert. Amine wie z.B. Triäthylamin, Tributylamin und Dimethylbenzylamin. Der Konzentrationsbereich beträgt 2 - 20 Mol-%.

Die halogenhaltigen Polycarbonate und deren Mischungen mit halogenfreien Polycarbonaten sind hervorragend zur Herstellung von Formkörpern, Folien und Fasern geeignet, die neben den bekannten Polycarbonateigenschaften eine verbesserte Flammfestigkeit bzw. Unbrennbarkeit, hohe

Wärmestandfestigkeit und verringerte Anfälligkeit gegen Carbonatbindungen spaltende Agenzien zeigen. Darüber hinaus dienen sie auch zur Flammfestausrüstung anderer Kunststoffe.

Beispiel 1

In einem etwa 2 l fassenden Reaktor werden 7.15 kg/Stunde einer Lösung aus

4300 g Tetrabrombisphenol A
45 g Tribromphenol
2 g Natriumborhydrid
81 g Triäthylamin (10 Mol-%, bezogen auf Bisphenol)
2135 g 45 %ige Natronlauge und
22 kg Wasser

mit 287 g/Stunde Phosgen unter Zugabe von 9 kg/Stunde Methylenchlorid bei etwa 25°C umgesetzt. Der pH-Wert beträgt etwa 7.

In den ersten Kessel der dem Reaktor folgenden dreistufigen Rührkesselkaskade mit einem Gesamtvolumen von ca. 12 l dosiert man stündlich 320 ml 17 %ige Natronlauge ein, so daß ein pH-Wert von 13.5 eingehalten wird.

Nachdem das Reaktionsgemisch die Kaskade durchlaufen hat, wird die organische Phase abgetrennt und mit Wasser elektrolytfrei gewaschen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhält man ein farbloses zähes Polycarbonat mit einer rel. Viskosität von 1.182; gemessen in Methylenchlorid bei 25°C mit $c = 5$ g/l.

Der Gehalt an verseifbarem Chlor beträgt 4 ppm.

Die wässrige Reaktionsphase ist frei von Tetrabrombisphenol A, dies bedeutet einen quantitativen Umsatz des Bisphenols.

Le A 14 794

- 8 -

409842/0945

Beispiel 2

Unter den gleichen apparativen Bedingungen wie im Beispiel 1 werden 7.8 kg/Stunde einer Lösung aus

3.66 kg Tetrachlorbisphenol A
24 kg Wasser
25 g tert. Butylphenol
2 g Natriumborhydrid
50 g Triäthylamin (gleich 5 Mol-%, bezogen auf Bisphenol)
2.5 kg 45 %ige Natronlauge

unter Zugabe von 8.5 kg Methylenchlorid mit 321 g/Stunde Phosgen bei ca. 24°C umgesetzt. Der pH-Wert beträgt etwa 8.

In den ersten Topf der Kaskade dosiert man 470 g 17 %ige Natronlauge, wodurch der pH-Wert auf 13.4 ansteigt. Nachdem das Reaktionsgemisch die Kaskade durchlaufen hat, wird es wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet. Rel. Viskosität 1.18.

Beispiel 3

Unter den gleichen apparativen Bedingungen wie in Beispiel 1 werden 6.9 kg/Stunde einer Lösung aus

2170 g Tetrabrombisphenol A
910 g Bisphenol A
2 g Natriumborhydrid
60 g Triäthylamin (gleich 7.5 Mol-%, bezogen auf Bisphenole)
30 g tert.-Butylphenol
2110 g 45 %ige Natronlauge
22 kg Wasser

Le A 14 974

- 9 -

409842/0945

Unter Zugabe von 9 kg/Stunde Methylenchlorid bei etwa 22°C mit 266 g/Stunde Phosgen umgesetzt. Der pH-Wert im Reaktor liegt bei 8.

In den ersten Topf der Rührkesselskaskade dosiert man 290 ml/Stunde 17 %ige Natronlauge, wodurch der pH-Wert auf 14.0 ansteigt.

Die Aufarbeitung erfolgt wie im Beispiel 1 beschrieben. Rel. Viskosität 1.21; Bromgehalt: 38.8 %.

Beispiel 4

Unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 werden 9.9 kg/Stunde einer Lösung aus

1.78 kg Bisphenol A
6.66 kg Tetrachlorbisphenol A
71.1 kg Wasser
6.18 kg Natronlauge
52.5 g p.-tert.-Butylphenol
5 g Natriumborhydrid
52.5 g Triäthylamin (2 Mol-%, bezogen auf Bisphenol)

mit 0.355 kg/Stunde Phosgen unter Zugabe von 9.5 kg/Stunde Methylenchlorid/Chlorbenzol 60/40 umgesetzt. Der pH-Wert liegt bei 8.5.

In den ersten Rührtopf der Kaskade dosiert man 0.17 kg/Stunde Natronlauge 45 %ig und 300 g 2 %ige wäßrige Triäthylaminlösung (2 Mol-%, bezogen auf Bisphenol). Der pH-Wert beträgt 13.8.

Le A 14 974

- 10 -

409842/0945

M

2315888

Die weitere Reaktion und die Aufarbeitung erfolgt analog
Beispiel 1. Rel. Viskosität: 1.25. Anorg. und verseifbares
Chlor 8 ppm. Chlorgehalt: 28.4 %.

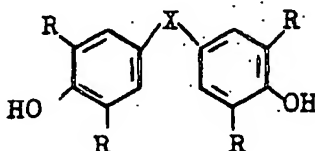
Le A 14 974

- 11 -

409842/0945.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten aus aromatischen Dihydroxyverbindungen von denen 50 - 100 Mol-% Bisphenole der folgenden allgemeinen Formel sind

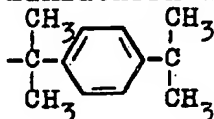


in der R = Chlor, Brom

X = Alkylen, Alkyliden mit C₁-C₆,

Cycloalkylen, Cycloalkyliden mit C₅-C₁₅

Einfachbindung, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CO-,



bedeuten,

durch Umsetzung der Dihydroxyverbindungen mit Phosgen nach dem Verfahren der Phasengrenzflächenkondensation, dadurch gekennzeichnet, daß in einer 1. Stufe die Umsetzung der wäßrig-alkalischen Bisphenolatlösung mit Phosgen bei pH-Werten zwischen 7 und 9 in Gegenwart von etwa 2 - 20 Mol-% an tertiären Aminen oder anderen Katalysatoren zu einem Oligocarbonat mit einem Endgruppenverhältnis von Chlorkohlensäureester zu OH > 1:1 durchgeführt und in einer 2. Stufe die Polykondensation bei pH-Werten > 13 und OH-Konzentrationen zwischen 0.20 und 0.40 %, ggf. nach erneuter Zugabe von 2 - 20 Mol-% an tert. Aminen oder anderen Katalysatoren vorgenommen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Triäthylamin verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Dihydroxyverbindungen Tetrabrombisphenol A und/oder Tetrachlorbisphenol A allein oder in Mischung mit 0 - 50 Mol-% Bisphenol A eingesetzt werden.
4. Polycarbonate, erhalten nach Ansprüchen 1 bis 3.
5. Verwendung der Polycarbonate nach Anspruch 4 zur Flammfestausrüstung von Kunststoffen, bevorzugt von halogenfreien aromatischen Polycarbonaten.